

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 16 NOV 2001

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40092-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08283	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D175/16		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt **5** Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M Tel. Nr. +49 89 2399 8665 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 eingegangen am 09/10/2001 mit Schreiben vom 09/10/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: .

siehe Beiblatt

zu Punkt V

Die vorliegende Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, das die folgenden Schritte umfaßt:

- (i) Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf das zu beschichtende Substrat und
- (ii) Aushärten der Beschichtung durch UV Strahlung unter Inertgasatmosphäre.

Das Beschichtungsmittel besteht aus einer Mischung eines aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymers mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül und einer Viskosität von 250 bis 11000 mPa*s und wenigstens einem Reaktivverdünner.

Zitierte Dokumente

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: DATABASE WPI Section Ch, Week 198842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP 63 214375 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 7. September 1988 (1988-09-07)

D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 594 (C-1126), 29. Oktober 1993 (1993-10-29) & JP 05 179156 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 20. Juli 1993 (1993-07-20)

Neuheit und erfinderische Tätigkeit (Artikel 33 (2) und (3) PCT)

D1 beschreibt die Herstellung von Beschichtungen auf metallischen Oberflächen. Das Verfahren umfaßt

- (i) das Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf das zu beschichtende Substrat und
- (ii) das Aushärten der Beschichtung durch UV Strahlung unter Inertgasatmosphäre.

Als Beschichtungsmittel wird beispielsweise ein Urethan(meth)acrylat ausgewählt.

D2 beschreibt die Herstellung von Beschichtungen durch Aushärten eines Beschichtungsmittels in Inertgasatmosphäre infolge Hitzeeinwirkung. Als Beschichtungsmittel wird ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat, das mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül trägt, eingesetzt.

Die vorliegende Anmeldung unterscheidet sich von D1 und D2 u. a. dadurch, daß ein Urethan(meth)acrylat mit einer spezifischen Viskosität von 250 - 11000 mPa*s,

(gemessen nach DIN EN ISO 3319, Seite 4, Zeile 46 - Seite 5, Zeile 1), das mit einem Reaktivverdünner gemischt ist, verwendet wird.

Die vorliegende Anmeldung ist daher neu gegenüber D1 und D2.

Das Problem der vorliegenden Anmeldung besteht in der Bereitstellung eines Beschichtungsmittels, das ohne Lösungsmittel appliziert werden kann und zu einer kratzfesten und witterungsstabilen Beschichtung führt.

Die vorliegende Aufgabe wird durch Wahl des spezifischen Viskositätsbereichs in Kombination mit einem Reaktivverdünner sowie UV Härtung unter Inertgasatmosphäre erreicht. Keines der im Recherchebericht genannten Dokumente D1 und D2 offenbart die Wahl eines solchen Viskositätsbereichs und Abmischung mit einem Reaktivverdünner bei gleichzeitiger UV Härtung unter Inertgasatmosphäre, geschweige denn, daß aus diesen Dokumenten hervorgeht, daß das Problem der vorliegenden Erfindung durch eine solche Wahl gelöst werden kann.

Die vorliegende Anmeldung ist daher erfinderisch gegenüber D1 und D2.

zu Punkt VI

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
US 6,146,288	14. 11. 2000	12. 05. 1999	/

zu Punkt VIII

(A) Die Prozentangaben in Anspruch 3 addieren sich zu mindestens 100.1% (5% + 95% + 0.1%), was chemisch unmöglich ist.

(B) Der Ausdruck "stabilisierende Gruppe" in Anspruch 10 ist unklar, da nicht angegeben wird, was diese Gruppe stabilisieren soll.

Anlage 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, wobei
5 man wenigstens ein UV-härtbares Beschichtungsmittel, enthal-
tend als photochemisch vernetzbaren Bestandteil eine Mischung
von wenigstens einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Pre-
polymer PU mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül,
10 das eine Viskosität im Bereich von 250 bis 11.000 mPa.s auf-
weist und wenigstens einem Reaktivverdünner, auf das zu be-
schichtende Substrat aufbringt und die so erhaltene feuchte
Beschichtung unter Inertgasatmosphäre durch Einwirkung ultra-
violetter Strahlung aushärtet.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das UV-härtbare Beschich-
tungsmittel wenigstens einen Reaktivverdünner R, ausgewählt
unter di- und polyfunktionellen Estern der Acrylsäure und/
oder der Methacrylsäure mit aliphatischen Diolen oder Poly-
olen, enthält.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Beschichtungsmit-
tel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels,
ohne Pigmente und Füllstoffe:
- 25 5 - 90 Gew.-%, wenigstens eines aliphatischen Ure-
than(meth)acrylat-Prepolymers PU
- 10 - 95 Gew.-% wenigstens eines Reaktivverdünners R;
- 30 0,1 - 5 Gew.-% wenigstens eines Photoinitiators;
sowie gegebenenfalls
- 0 - 20 Gew.-% weitere Reaktivverdünner und
- 35 0 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 9 Gew.-%, für Beschichtungs-
mittel übliche Zusatzstoffe,
enthält.
- 40 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das
Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU ein zahlenmittleres Mole-
kulargewicht im Bereich von 500 bis 5.000 aufweist.

2

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU ein Doppelbindungsäquivalentgewicht im Bereich von 250 bis 2.000, vorzugsweise 300 bis 900 Dalton aufweist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU durch sukzessive Umsetzung von wenigstens 25 % der Isocyanatgruppen einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung (Komponente A) mit wenigstens einem Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure (Komponente B) und der gegebenenfalls noch freien Isocyanatgruppen mit wenigstens einer weiteren Verbindung, die wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe aufweist (Komponente C), erhältlich ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Komponente A ein Isocyanatgruppen enthaltendes Prepolymer mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül ist, welches erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens einem niedermolekularen aliphatischen Di- oder Polyisocyanat mit einer Verbindung, die wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen aufweist, wobei das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu funktionellen Gruppen im Bereich von 3:1 bis 1:2 liegt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Isocyanatgruppen der Komponente A im stöchiometrischen Verhältnis mit den OH-Gruppen der Komponente B umgesetzt sind.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU mit Molekülen umgesetzt ist, die eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und eine hydrophile, stabilisierende Gruppe enthalten.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU mit Hydroxyalkylestern und/oder Alkylaminamiden von aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt sind.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, 2 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente enthält.
- 35 40 45

3

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, 1 - 30 Gew.-% eines oder mehrerer Füllstoffe enthält.

5

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kratzfeste Beschichtung als Mehrschichtlack ausgebildet ist, umfassend die folgenden Schritte:

10 i. Aufbringen eines, vorzugsweise pigmentierten, Basislacks auf einer Substratoberfläche;

ii. Trocknen und/oder Vernetzen der Basislackschicht;

15 iii. Aufbringen eines Decklacks, wobei man als Decklack ein Beschichtungsmittel wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, verwendet;

20 iv. Aushärten des Decklacks durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Schutzgasatmosphäre.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zu beschichtende Substrat eine metallische Oberfläche aufweist.

25

30

35

40

45

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/049641

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference M/40092-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08283	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 25 August 1999 (25.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 175/16,		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input checked="" type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED

JUN 03 2002

TC 1700

Date of submission of the demand 08 March 2001 (08.03.01)	Date of completion of this report 14 November 2001 (14.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08283

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-14, filed with the letter of 09 October 2001 (09.10.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**The present invention**

The present invention relates to a method of producing scratch-proof coatings, comprising the following steps:

- (i) applying a coating compound to the substrate to be coated and
- (ii) curing the coating by means of ultraviolet radiation in an inert-gas atmosphere.

The coating means consists of a mixture of an aliphatic urethane (meth)acrylate prepolymer having at least two double bonds per molecule and a viscosity of 250 to 11,000 mPa*s and at least one reactive thinner.

Citations

This report refers to the following documents:

D1: Database WPI, Section Ch, Week 198842, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP-A-63 214 375 (Sumitomo Metal Ind. Ltd.) 7 September 1988 (1988-09-07)

D2: Patent Abstracts of Japan, Vol. 017, No. 594 (C-1126) 29 October 1993 (1993-10-29) & JP-A-05 179 156 (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.) 20 July 1993 (1993-07-20).

Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3))

D1 describes the production of coatings on metallic surfaces. The method comprises

- (i) the application of a coating compound on the substrate to be coated and
- (ii) the curing of the coating by means of ultraviolet radiation in an inert-gas atmosphere.

A urethane (meth)acrylate, for example, is selected as a coating compound.

D2 describes the production of coatings by curing a coating compound by thermal action in an inert-gas atmosphere. Used as coating compound is an aliphatic urethane (meth)acrylate that has at least two double bonds in the molecule.

The present application differs from D1 and D2 *inter alia* in using a urethane (meth)acrylate with a specific viscosity of 250 to 11,000 mPa*s (measured according to DIN EN ISO 3319, page 4, line 46 to page 5, line 1) which is mixed with a reactive thinner.

The present application is therefore novel in relation to D1 and D2.

The problem addressed by the present application consists in providing a coating compound that can be applied without solvent and is conducive to a scratch-proof and weather-resistant coating.

The present problem is solved by the choice of the specific viscosity range in combination with a reactive thinner as well as ultraviolet curing in an inert-gas atmosphere. Neither of the search report citations D1 and

D2 discloses the choice of such a viscosity range nor the simultaneous ultraviolet curing in an inert-gas atmosphere, much less suggests that the problem addressed by the present application can be solved by such a choice.

The present application is therefore inventive in relation to D1 and D2.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

(A) The percentages given in Claim 3 add up to at least 100.1% (5% + 95% + 0.1%), which is chemically impossible.

(B) The term "stabilizing group" in Claim 10 is unclear, as there is no indication what this group is supposed to stabilize.

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE ANNEXES TO THE
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS
(Pages 16, 17, and 18)

USPCT/AMENDED SHEETS(FOR ARTICLE 34)

We claim:

1. A process for producing scratch-resistant coatings, which
5 comprises applying at least one UV-curable coating composition comprising as its photochemically crosslinkable constituent
 - at least one aliphatic urethane (meth)acrylate prepolymer
10 PU having at least two double bonds per molecule, or
 - a mixture of at least one urethane (meth)acrylate prepolymer PU and at least one reactive diluent,to the target substrate and curing the resulting wet coating
15 by exposure to ultraviolet radiation under an inert gas atmosphere.
2. A process as claimed in claim 1, wherein said UV-curable coating composition comprises at least one reactive diluent R
20 selected from difunctional and polyfunctional esters of acrylic acid and/or methacrylic acid with aliphatic diols or polyols.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein, based on the
25 overall weight of the coating composition, excluding pigments and fillers, said coating composition comprises:
 - 5 - 90% by weight of at least one aliphatic urethane (meth)acrylate prepolymer PU;
30
 - 10 - 95% by weight of at least one reactive diluent R;
 - 0.1 - 5% by weight of at least one photoinitiator;
and, if desired,
35
 - 0 - 20% by weight of further reactive diluents, and
 - 0 - 15% by weight, preferably 2 - 9% by weight, of additives
40 customary for coating compositions.
4. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein
45 said urethane (meth)acrylate prepolymer PU has a number-average molecular weight in the range from 500 to 5000.

5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein said urethane (meth)acrylate prepolymer PU has a double bond equivalent weight in the range from 250 to 2000, preferably from 300 to 900 daltons.
- 5 6. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein said urethane (meth)acrylate prepolymer PU has a viscosity in the range from 250 to 11,000 mPa.s.
- 10 7. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein said urethane (meth)acrylate prepolymer PU is obtainable by successive reaction of at least 25% of the isocyanate groups of a compound (component A) containing isocyanate groups with at least one hydroxyalkyl ester of acrylic acid and/or
15 methacrylic acid (component B) and of any remaining free isocyanate groups with at least one further compound (component C) having at least one functional group which is reactive toward isocyanate groups.
- 20 8. A process as claimed in claim 7, wherein component B is a prepolymer which contains isocyanate groups and has at least two isocyanate groups per molecule, obtainable by reacting at least one low molecular mass aliphatic diisocyanate or
25 isocyanate-reactive functional groups, the ratio of isocyanate groups to functional groups being in the range from 3:1 to 1:2.
- 30 9. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein the isocyanate groups of component A have been reacted in stoichiometric ratio with the OH groups of component B.
- 35 10. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein at least some of the free isocyanate groups of the urethane (meth)acrylate prepolymer PU have been reacted with molecules which contain an isocyanate-reactive group and a hydrophilic, stabilizing group.
- 40 11. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein at least some of the free isocyanate groups of the urethane (meth)acrylate prepolymer PU have been reacted with hydroxyalkyl esters and/or alkylamine amides of aliphatic dicarboxylic acids having at least 6 carbon atoms.

18

12. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the coating composition contains 2 - 40% by weight of one or more pigments, based on the overall weight of the coating composition.

5

13. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the coating composition contains 1 - 30% by weight of one or more fillers, based on the overall weight of the coating composition.

10

14. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the scratch-resistant coating is designed as a multicoat coating system, comprising the following steps:

15 i. applying a preferably pigmented basecoat material to a substrate surface;

 ii. drying and/or crosslinking the basecoat film;

20 iii. applying a topcoat material, said topcoat material being a coating composition as set forth in any of claims 1 to 13;

 iv. curing the topcoat by exposure to UV light under an
25 inert gas atmosphere.

15. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the target substrate has a metallic surface.

30

135/ew/sg

35

40

45

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40092-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08283	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/08/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/16 C08F290/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP 63 214375 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 7. September 1988 (1988-09-07) Zusammenfassung ---	1,15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 594 (C-1126), 29. Oktober 1993 (1993-10-29) & JP 05 179156 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 20. Juli 1993 (1993-07-20) Zusammenfassung --- -/--	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ⁶	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 508 409 A (NIPPON PAINT CO LTD) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 49 Beispiel 1; Tabellen 1-3 ---	1-3,7, 14,15
A	WO 94 29398 A (DSM NV ;WESTERHOF HENK (NL); WEHMAN ERIK (NL); RIETBERG JOHAN (NL)) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) Beispiele I-III,V; Tabelle 1 Seite 1, Zeile 9 -Seite 2, Zeile 33 ---	1,10
E	US 6 146 288 A (CRAST STEVEN C ET AL) 14. November 2000 (2000-11-14) Spalte 2, Zeile 16 -Spalte 3, Zeile 37 Spalte 6 -Spalte 9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 00/08283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/16 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP 63 214375 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 7 September 1988 (1988-09-07) abstract</p>	1,15
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 594 (C-1126), 29 October 1993 (1993-10-29) & JP 05 179156 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 20 July 1993 (1993-07-20) abstract</p>	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Pat: Application No

PCT/EP 00/08283

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 508 409 A (NIPPON PAINT CO LTD) 14 October 1992 (1992-10-14) page 2, line 20 - line 49 example 1; tables 1-3 -----	1-3,7, 14,15
A	WO 94 29398 A (DSM NV ;WESTERHOF HENK (NL); WEHMAN ERIK (NL); RIETBERG JOHAN (NL)) 22 December 1994 (1994-12-22) examples I-III,V; table 1 page 1, line 9 -page 2, line 33 -----	1,10
E	US 6 146 288 A (CRIST STEVEN C ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 2, line 16 -column 3, line 37 column 6 -column 9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. No.

Application No

PCT/EP 00/08283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63214375 A	07-09-1988	NONE	
JP 05179156 A	20-07-1993	NONE	
EP 0508409 A	14-10-1992	JP 4311714 A	04-11-1992
		CA 2065563 A	10-10-1992
		DE 69213292 D	10-10-1996
		DE 69213292 T	24-04-1997
		US 5338613 A	16-08-1994
WO 9429398 A	22-12-1994	BE 1007084 A	07-03-1995
		AU 6858494 A	03-01-1995
		EP 0738305 A	23-10-1996
US 6146288 A	14-11-2000	WO 0069526 A	23-11-2000

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08283	Applicant's or agent's file reference M/40092-PCT
International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 25 August 1999 (25.08.99)
Applicant JAWOREK, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 March 2001 (08.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Juan Cruz
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14482 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/16,
C08F 290/06

SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6,
D-67157 Wachenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08283

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. August 2000 (24.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 313.9 25. August 1999 (25.08.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAWOREK,
Thomas [DE/DE]; Neugasse 41, 67169 Kallstadt (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SCRATCH RESISTANT, WEATHERPROOF COATINGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRATZFESTER, WITTERUNGSSTABILER BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing scratch resistant coatings. A UV hardenable coating agent contains at least one aliphatic urethane(meth)acrylate prepolymer PU with at least two double bonds per molecule or a mixture of at least one urethane(meth)acrylate prepolymer PU and at least one reactive diluent, said contents being the photochemically cross-linkable component. At least one of said coating agents is applied to the substrate to be coated. The humid coating thus obtained is hardened in an inert gas atmosphere under the influence of ultraviolet radiation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, wobei man wenigstens ein UV-härtbares Beschichtungsmittel, enthaltend als photochemisch vernetzbaren Bestandteil: wenigstens ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül oder eine Mischung von wenigstens einem Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU und wenigstens einem Reaktivverdünner, auf das zu beschichtende Substrat aufbringt und die so erhaltene feuchte Beschichtung unter Inertgasatmosphäre durch Einwirkung ultravioletter Strahlung aushärtet.

WO 01/14482 A1

Verfahren zur Herstellung kratzfester, witterungsstabiler Beschichtungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kratzfester, witterungsstabiler Beschichtungen, auf der Basis UV-härtbarer Beschichtungsmittel.

10

Beschichtungsmittel, die durch UV-Strahlung aushärten, werden in der Technik für die Herstellung hochwertiger Beschichtungen eingesetzt. Bei strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln handelt es sich in der Regel um fließfähige Zubereitungen auf Basis von Po-

15 lymeren oder Oligomeren mit vernetzungsaktiven Gruppen, die bei Einwirkung von UV-Strahlung eine Vernetzungsreaktion miteinander eingehen. Hierdurch kommt es zur Bildung eines hochmolekularen Netzwerks und damit zur Ausbildung eines festen, polymeren Films. Im Unterschied zu den bislang häufig eingesetzten thermisch härt-
20 baren Beschichtungsmitteln können strahlungshärtbare Beschichtungsmittel frei von Lösungs- oder Dispergiermitteln eingesetzt werden. Zudem zeichnen sie sich durch sehr kurze Härtingszeiten aus, was insbesondere bei der kontinuierlichen Verarbeitung in Lackierstraßen von Vorteil ist.

25

Durch UV-Strahlung härtbare Beschichtungsmittel weisen in der Regel eine hohe Oberflächenhärte und eine gute Chemikalienresistenz auf. Seit einiger Zeit besteht der Wunsch nach Beschichtungen, die eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen, damit die Beschichtung
30 beispielsweise beim Reinigen nicht beschädigt wird und ihren Glanz verliert. Gleichzeitig sollen die Beschichtungen die bei strahlungsgehärteten Beschichtungen üblicherweise erreichten Eigenschaften beibehalten.

35 In der Literatur wurden verschiedentlich die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und die Zusammenhänge zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben (zu kratzfesten Beschichtungen siehe z.B. J. L. Courter, 23rd Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans 1996).
40

Für die quantitative Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung sind verschiedene Prüfmethoden beschrieben. Beispiele sind die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests (P. Betz und A.

45 Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seite 27 - 37), mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethoden analog Ritzhärtemessungen, wie sie beispielsweise

2

von G. Jüttner, F. Meyer, G. Menning, Kunststoffe 1988, 88, 2038 - 42, beschrieben werden. Ein weiterer Test zur Bestimmung der Kratzfestigkeit ist in European Coatings Journal 4/99, S. 100 bis 106 beschrieben.

5

Nach dem heutigen Stand der Entwicklung werden drei Wege zu kratzfesten Oberflächen diskutiert, die grundsätzlich auch auf UV-härtende Systeme übertragbar sind.

- 10 Der erste Weg beruht auf der Härte des Beschichtungsmaterials. Da ein härterer Stoff durch einen weicheren nicht verkratzt werden kann, ist eine hohe Härte eine hinreichende Voraussetzung für Kratzfestigkeit. Die hohe Härte geht jedoch zu Lasten anderer Eigenschaften, wie der Eindringtiefe oder der Haftung, die für Beschichtungsmaterialien unerlässlich sind.

- Der zweite Weg beruht darauf, das Beschichtungsmaterial so zu wählen, dass es beim Verkratzen im reversiblen Deformationsbereich beansprucht wird. Es handelt sich um Materialien, die eine hohe reversible Deformation zulassen. Der Verwendung von Elastomeren als Beschichtungsmaterial sind jedoch Grenzen gesetzt. Derartige Beschichtungen zeigen meist eine schlechte Chemikalienstabilität. Dieser Ansatz hat in der praktischen Anwendung bisher keine Rolle gespielt.

25

- Ein dritter Ansatz versucht, Beschichtungen mit zähem, d. h. plastischem Deformationsverhalten zu erzeugen und gleichzeitig die beim Verkratzen auftretende Schubspannung innerhalb des Beschichtungsmaterials möglichst klein zu halten. Dies gelingt durch Reduktion des Reibungskoeffizienten, z. B. durch Verwendung von Wachsen oder Slipadditiven. Lackadditive für UV-härtende Systeme werden beispielsweise in B. Hackl, J. Dauth, M. Dreyer; Farbe & Lack 1997, 103, 32 - 36 beschrieben.

- 35 In der US 5,700,576 wird eine UV-härtende, kratz feste Beschichtung beschrieben, die 1 - 30 Gew.-% eines prepolymeren Verdickers mit Thiolgruppen und 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer polyfunktioneller Acrylate oder Methacrylate sowie Verdünner, insbesondere Reaktivverdünner, die eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, Radikalstarter und weitere übliche Additive für die Lackherstellung enthalten. Die Polymerisation und damit Aushärtung der Beschichtung wird durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst.

- 45 In der EP 0 544 465 B1 wird eine UV-härtbare, kratz feste Beschichtung beschrieben, in der durch den Einbau von kolloidalem Siliziumdioxid in die Lackmatrix die Härte der Beschichtung er-

3

hört wird, wobei gleichzeitig die Flexibilität der organischen Matrix erhalten bleiben soll. Eine solche kratzfeste Beschichtung enthält 1 - 60 Gew.-% kolloidales Siliziumdioxid, 1 - 50 Gew.-% des Hydrolyseprodukts eines Alkoxysilylacrylats, insbesondere 5 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, und 25 - 90 Gew.-% Acrylatmonomere, die aus einer Mischung von 20 - 90 Gew.-% Hexandiol-diacylat und 10 - 80 Gew.-% eines monofunktionellen verzweigten oder carbozyklischen Acrylats bestehen, sowie eine ausreichende Menge an Radikalstarter.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten und witterungsstabilen Beschichtungen auf der Basis UV-härtbarer Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen.

15

Die Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren gelöst, bei dem man ein flüssiges, UV-härtbares Beschichtungsmittel auf der Basis von aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymeren auf das zu beschichtende Substrat aufbringt und die noch flüssige Beschichtung anschließend unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff durch UV-Strahlung aushärtet.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, wobei man wenigstens ein UV-härtbares Beschichtungsmittel, enthaltend als photochemisch vernetzbaren Bestandteil

- wenigstens ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül oder

30

- eine Mischung von wenigstens einem Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU und wenigstens einem Reaktivverdünner,

auf das zu beschichtende Substrat aufbringt und die so erhaltene feuchte Beschichtung unter Inertgasatmosphäre durch Einwirkung ultravioletter Strahlung aushärtet.

Unter dem Begriff Inertgasatmosphäre versteht man eine im Wesentlichen sauerstofffreie Atmosphäre chemisch inerte Gase, wie Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Edelgase, z. B. Argon, oder Mischungen der vorgenannten Gase. Inertgase enthalten in der Regel nicht mehr als 2.000 ppm Verunreinigungen und üblicherweise nicht mehr als 500 ppm Sauerstoff. Diese geringe Sauerstoffspuren beeinträchtigen den erfindungsgemäßen Effekt nicht. Auch Sauerstoffmengen bis zu 2 Vol.-% führen nicht zur Beeinträchtigung des erfindungsgemäßen Effekts. Höhere Stickstoffqualitäten enthalten weniger als 10 ppm Sauerstoff. Typische Argon-

qualitäten enthalten weniger als 6 ppm O₂. Bevorzugtes Inertgas ist Stickstoff.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten UV-härtbaren Beschichtungsmittel enthalten als photochemisch vernetzbare Bestandteile und damit als Bilder der Lackschicht wenigstens ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül oder eine Mischung derartiger Prepolymere PU mit wenigstens einem Reaktivverdünner, vorzugsweise ausgewählt unter di- und polyfunktionellen Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit aliphatischen Diolen oder Polyolen (Reaktivverdünner R).

Unter aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymeren versteht man polymere oder oligomere Verbindungen, die Urethangruppen und Acryloxyalkyl- bzw. Methacryloxyalkyl-Gruppen oder (Meth)acrylamidoalkyl-Gruppen aufweisen. Üblicherweise sind die (Meth)acryloxyalkyl- bzw. die (Meth)acrylamidoalkylgruppen über das Sauerstoffatom der Urethangruppe gebunden. Unter Acryloxyalkyl-Gruppen sind C₁-C₁₀-Alkylreste, vorzugsweise C₂-C₅-Alkylreste, zu verstehen, die mit einer, zwei oder drei, vorzugsweise mit einer Acryloxygruppe substituiert sind. Selbiges gilt für Methacryloxyalkylgruppen. Dementsprechend versteht man unter (Meth)acrylamidoalkylgruppen C₁-C₁₀-Alkylreste, vorzugsweise C₂-C₅-Alkylreste, die mit einer, zwei oder drei (Meth)acrylamidogruppen, vorzugsweise mit einer (Meth)acrylamidogruppe substituiert sind. Erfindungsgemäß weisen die aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymere PU wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül, vorzugsweise drei bis sechs Doppelbindungen pro Molekül auf. Die erfindungsgemäßen aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymere PU sind im Wesentlichen frei von aromatischen Strukturelementen, wie Phenylen oder Naphthylen oder substituierten Phenylen- oder Naphthylen-Gruppen.

Die als Bindemittel eingesetzten Urethan(meth)acrylat-Prepolymere bzw. Oligomere PU weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 5.000, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 2.000 Dalton auf (stimmt mittels GPC anhand authentischer Vergleichsproben). Das Doppelbindungsäquivalentgewicht (g Polymer pro darin enthaltener Doppelbindung) liegt vorzugsweise im Bereich von 250 bis 2.000 und insbesondere im Bereich von 300 bis 900.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Prepolymere PU oder ihre Mischungen mit dem Reaktivverdünner R weisen vorzugsweise eine Viskosität (bestimmt mit einem Rotations-Viskosimeter nach

5

DIN EN ISO 3319) im Bereich von 250 bis 11.000 mPa.s, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 7.000 mPa.s auf.

Die aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymere sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und können, wie beispielsweise auf die in der EP-A-203 161 beschriebene Weise hergestellt werden. Auf diese Schrift wird, soweit sie die Urethan(meth)acrylat-Prepolymere und ihre Herstellung betrifft, in vollem Umfang Bezug genommen.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt zur Anwendung kommende Urethan(meth)acrylat-Prepolymere sind erhältlich, indem man wenigstens 25 % der Isocyanatgruppen einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung (Komponente A) mit wenigstens einem Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure (Komponente B) und gegebenenfalls mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe aufweisen (Komponente C), umsetzt.

20 Die relativen Mengen an Komponente A, B und C werden dabei bevorzugt so gewählt, dass

1. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in Komponente A zu den reaktiven Gruppen in Komponente C zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt zwischen 3:1 und 1,1:1 und insbesondere bei etwa 2:1 liegt und

2. die Hydroxygruppen der Komponente B der stöchiometrischen Menge der freien Isocyanatgruppen der Komponente A, d. h. der Differenz aus der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen der Komponente A abzüglich der reaktiven Gruppen der Komponente C (bzw. abzüglich der zur Reaktion gebrachten reaktiven Gruppen der Komponente C, sofern nur ein Teilumsatz der reaktiven Gruppen der Komponente C beabsichtigt ist) entsprechen.

35

Bevorzugt enthält das Bindemittel keine freien Isocyanatgruppen mehr auf. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird daher die Komponente B im stöchiometrischen Verhältnis mit den freien Isocyanatgruppen der Komponente A umgesetzt.

40

Die Urethan(meth)acrylat-Prepolymere können auch in der Weise hergestellt werden, dass man zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines niedermolekularen Di- oder Polyisocyanats als Komponente A mit mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure als Komponente B umsetzt und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel (Komponente C1) umsetzt. Dabei können auch Gemische

von Kettenverlängerungsmitteln eingesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die relativen Mengen an Komponente A, B und C so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt bei 2:1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen Isocyanatgruppen zu den Hydroxygruppen des Hydroxyalkylesters 1:1 beträgt.

Unter Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen versteht man hier und im Folgenden niedermolekulare, aliphatische Di- oder Polyisocyanate sowie aliphatische, Isocyanatgruppen enthaltende Polymere oder Oligomere (Prepolymer) mit wenigstens zwei und vorzugsweise drei bis sechs freien Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Grenzen zwischen den niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten bzw. den Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren ist fließend. Typische Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5.000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 2.000 Dalton auf. Die niedermolekularen Di- oder Polyisocyanate weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht unterhalb 400 Dalton, insbesondere unterhalb 300 Dalton auf.

Typische niedermolekulare aliphatische Di- oder Polyisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4,4-tetramethylhexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (= Isophorondiisocyanat), 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, sowie die Biurethe, Cyanurate und Allophanate der vorgenannten Diisocyanate.

Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Triisocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratrings aufweisenden Homologen. Beispielfhaft seien hier das Isocyanurat des Hexamethylen-diisocyanats und das Cyanurat des Toluoldiisocyanats genannt, die im Handel erhältlich sind. Cyanurate werden bevorzugt bei der Herstellung von Urethan(meth)acrylaten eingesetzt.

Isocyanatgruppen enthaltende Polymere bzw. Oligomere sind z. B. dadurch erhältlich, dass man eines der vorgenannten niedermolekularen Di- oder Polyisocyanate mit einer Verbindung umsetzt, die wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen aufweist. Derartige Verbindungen werden auch als Ketten-

verlängerungsmittel bezeichnet (Komponente C1) und zählen zur Komponente C.

Geeignete Hydroxyalkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure
5 (Komponente B) sind die Halbestere der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkandiolen, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat. Neben den oder anstelle der Hydroxyalkylestern der Acrylsäure
10 und/oder der Methacrylsäure können zur Einführung von Doppelbindungen in das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU auch andere hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure, wie Trimethylolpropandiacrylat bzw. Dimethacrylat sowie Hydroxygruppen tragende Amide der Acrylsäure und der Methacryl-
15 säure, wie 2-Hydroxyethylacrylamid und 2-Hydroxyethylmethacrylamid eingesetzt werden.

Geeignete Kettenverlängerungsmittel (Komponente C1) sind aliphatische Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie
20 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2,2-Bis(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Erythrit und Sorbit; Di- oder Polyamine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan,
30 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 2-(Ethylamino)-ethylamin, 3-(Methyl-amino)propylamin, Diethylentriamin, N3-Amin(3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin), Dipropylentriamin oder N4-Amin(N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin); Alkanolamine bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Monoethanolamin, 2-Amino-1-propanol,
35 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-butanol, Isopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Amino-1-pentanol, 2-Amino-1-pentanol, 6-Aminohexanol, Methyl-aminoethanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diethanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol oder Di-isopropanolamin. Di- oder Polymercaptane mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,4-Butandithiol, 2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,8-Octandithiol, 1,9-Nonandithiol,
40 2,3-Dimercapto-1-propanol, Dithiothreitol, Dithioerythritol, 2-Mercaptoäthylether oder 2-Mercaptoäthylsulfide. Geeignet als Kettenverlängerungsmittel sind weiterhin oligomere Verbindungen

mit zwei oder mehreren der vorgenannten reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxygruppen enthaltende Oligomere, wie Polyether, Polyester oder Hydroxy-Gruppen enthaltende Acrylat-/Methacrylat-Copolymere. Oligomere Kettenverlängerungsmittel sind in der Literatur umfangreich beschrieben und weisen in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 200 bis 2.000 Dalton auf. Bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind die Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere die aliphatischen Diole mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol.

Zur Komponente C zählen weiterhin Verbindungen C2, die eine Flexibilisierung der UV-gehärteten Beschichtung bewirken. Eine Flexibilisierung kann auch dadurch erreicht werden, dass zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Bindemittels mit Hydroxyalkylestern und/oder Alkylaminamiden längerkettiger Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt sind. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren. Die Flexibilisierungsreaktionen können jeweils vor oder auch nach der Addition der Komponente B an die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere durchgeführt werden. Eine Flexibilisierung wird auch erreicht, wenn man als Kettenverlängerungsmittel C1 längerkettige aliphatische Diole und/oder Diamine, insbesondere aliphatische Diole und/oder Diamine mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.

Das Beschichtungsmittel kann weiterhin einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Reaktivverdünner sind niedermolekulare, flüssige Verbindungen, die wenigstens eine, polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Eine Übersicht über Reaktivverdünner findet man z. B. in J. P. Fouassier (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, p 237-240. Bevorzugt werden Reaktivverdünner R auf Basis von Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit aliphatischen Di- oder Polyolen, wobei wenigstens zwei der OH-Gruppen der Di- oder Polyole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verestert sind (Reaktivverdünner R). Geeignete aliphatische Di- oder Polyole weisen in der Regel 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf und können ein lineares, verzweigtes oder cyclisches Kohlenstoffgerüst haben. Sie enthalten vorzugsweise keine funktionellen Gruppen. Abgesehen von ein oder zwei Ethersauerstoffen weisen sie vorzugsweise keine Heteroatome auf. Beispiele für derartige Reaktivverdünner sind Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Octandioldiacrylat, Dekandioldiacrylat, Cyclohexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrit-penta/hexaacrylat, Dipro-

pylenglykoldiacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure und die unter den Laromer[®]-Marken der BASF AG verkauften Produkte LR 8887, PO 33F, LR 8967, LR 8982.

- 5 Daneben kann das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsmittel weitere Reaktivverdünner enthalten, die von den vorgenannten Reaktivverdünnern R verschieden sind. Derartige Reaktivverdünner sind ebenfalls mono-, di- oder polyungesättigte Verbindungen. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der
- 10 lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte. Beispiele für derartige Verbindungen sind (Meth)Acrylsäure und deren C₁-C₁₀-Alkylester, Maleinsäure und deren C₁-C₁₀-Alkylester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Divinylharnstoffe, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, Vi-
- 15 nyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Tris(acryloyloxymethyl)isocyanurat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat,
- 20 sowie die in der EP 0 250 631 A1 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4.000, bevorzugt von 600 bis 2.500 Dalton. Einsetzbar ist außerdem das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im Allgemeinen 36 Kohlenstoffatome aufweist.
- 25 Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

- Die kratzfesten, witterungsstabilen Beschichtungsmittel enthalten in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-% wenigstens eines Photoinitiators, der
- 30 die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michelers Keton, Anthron, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophen-
- 35 non, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-(4-methyl-thio-phenyl)-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie β -Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyl-
- 40 diphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Derartige Initiatoren sind beispielsweise die im Handel unter den Marken Irgacure[®] 184, Darocure[®] 1173 der Firma Ciba Geigy, Genocure[®] der Firma Rahn oder Lucirin[®] TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte. Bevorzugte
- 45 Photoinitiatoren sind auch Phenylglyoxalsäure, deren Ester und deren Salze, die auch in Kombination mit einem der vorgenannten Photoinitiatoren eingesetzt werden können. Wegen weiterer Details

10

sei hiermit auf die deutsche Patentanmeldung P 198 267 12.6 in vollem Umfang Bezug genommen.

Ferner können die erfindungsgemäßen, strahlungshärtbaren Zubereitungen je nach Verwendungszweck bis zu 35 Gew.-% übliche Hilfsmittel, wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, UV-Stabilisatoren, Gleitmittel und Füllstoffe enthalten. Geeignete Hilfsmittel sind dem Fachmann hinreichend aus der Lack-Beschichtungs-Technologie bekannt. Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate, wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber, wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin®-Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können alleine oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen, wie 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivate, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, eingesetzt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, ohne Pigmente und Füllstoffe:

10 - 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-% und speziell 30 bis 80 Gew.-% wenigstens eines aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU;

5 - 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% und speziell 20 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Reaktivverdünners R;

35 0,1 - 5 Gew.-% wenigstens eines Photoinitiators;
sowie gegebenenfalls

0 - 20 Gew.-% weitere Reaktivverdünner und

40 0 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 9 Gew.-%, für Beschichtungsmittel übliche Zusatzstoffe.

Die Gesamtmenge an Reaktivverdünner beträgt vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-%. Sofern als Reaktivverdünner R ein Diacrylat oder Dimethacrylat eingesetzt wird, enthält das Beschichtungsmittel insbesondere 20 bis 80 Gew.-% Reaktivverdünner und speziell diesen Reaktivverdünner R als alleinigen Reaktivverdünner. Wird

11

als Reaktivverdünner R eine Verbindung mit mehr als zwei Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen verwendet, so setzt man R vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, ein.

5

Die vorstehend beschriebenen Beschichtungsmittel sind flüssige Zubereitungen und können als solche in der hierfür üblichen Weise ohne Zusatz von Lösungsmitteln appliziert werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kommen insbesondere als Klarlacke zum Einsatz, so dass sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Beschichtungsmitteln möglich. In diesem Fall enthalten die Beschichtungs-
- 15 mittel 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Pigmente.

Ferner können die Beschichtungsmittel noch 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder

- 20 mehrerer Füllstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können auch wässrig appliziert werden. Dazu werden entweder ein Teil der Isocyanatgruppen mit Molekülen umgesetzt, die eine gegenüber Isocyanatgruppen re-

25 aktive und eine hydrophile, stabilisierende Gruppe, wie Carboxylat oder Sulfonat enthalten, z. B. Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure oder Sarkosin. Anschließend wird mit Alkali oder Aminen neutralisiert und das Bindemittel im Beschichtungsmittel dispergiert oder mit Schutzkolloiden emulgiert.

30

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf Glas und die unterschiedlichen Metallsubstrate, wie z. B. Aluminium, Stahl, verschiedene Eisenlegierungen u. ä. aufgebracht werden. Bevorzugt werden sie als Klar- oder Decklack z. B. im Bereich des Coil-Coatings und der Automobildecklacke eingesetzt.
- 35

- Die Beschichtungsmittel können auch auf anderen Substraten, wie Holz, Papier, Kunststoffe, mineralischen Untergründen und ähnlichem appliziert werden. Sie sind ferner auch als Beschichtung von
- 40 Verpackungsbehältern sowie für Beschichtungen von Folien z. B. für die Möbelindustrie einsetzbar.

- Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grun-
- 45 dierte oder mit einem Basislack beschichtete Metallbleche bzw. Metallbänder appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Basislacke verwendet werden. Als Basislack

12

kommen sowohl konventionelle als auch wässrige Basislacke zum Einsatz. Ferner ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auf Metallsubstrate zu applizieren, die zunächst mit einer Elektrottauchlackierung und anschließend mit einer Funktionsschicht und naß-in-naß mit einem Basislack beschichtet werden. Bei den genannten Verfahren ist es im Allgemeinen erforderlich, dass der Basislack und der Füller bzw. die Funktionsschicht vor Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingebrannt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlacken umfasst die folgenden Schritte:

- Aufbringen eines, vorzugsweise pigmentierten, Basislacks auf einer Substratoberfläche;
- Trocknen und/oder Vernetzen der Basislackschicht;
- Aufbringen eines Decklacks; und
- Aushärten des Decklacks durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Schutzgasatmosphäre;

20

Als Decklack wird hierbei ein Beschichtungsmittel auf Basis von Urethan(meth)acrylat-Prepolymeren PU - wie zuvor beschrieben - eingesetzt.

25 Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels UV-Strahlung unter Inertgasatmosphäre. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, UV and EB Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984).

Die erfindungsgemäß erhältlichen Beschichtungsmittel zeichnen sich durch eine gute Oberflächenhärte und eine höhere Kratzfestigkeit gegenüber konventionell ausgehärteten Beschichtungen aus. Sie zeichnen sich zudem durch eine verbesserte Chemikalienresistenz aus.

Die Chemikalienresistenz wird üblicherweise mit den Chemikalien geprüft, mit denen die Beschichtung in Kontakt kommen kann. Bei Holzbeschichtungen sind dies z. B. typische Haushaltschemikalien, wie Kaffee, Senf, oder Rotwein, während Beschichtungen für Kraftfahrzeuge auf ihre Beständigkeit gegenüber Benzin, Säuren, Laugen, Baumharz usw. geprüft werden. Gegenüber den genannten Chemikalien zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine deutlich verbesserte Resistenz.

13

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

5 1. Herstellung der urethanacrylathaltigen Beschichtungsmittel

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden unter intensivem Rühren mittels eines Disolvers oder eines Rührers die Beschichtungsmittel hergestellt. Mit einem Kastenraker, Spaltgröße
10 200 µm, wurden Filme auf gereinigten Glasplatten hergestellt. Die Aushärtung der Filme erfolgt an einer IST Beschichtungsanlage (Typ M 40 2x1-R-IR-SLC-So inert) mit 2 UV-Strahlern (Quecksilberhochdrucklampen Typ M 400 U2H und Typ M400 U2HC) und einer Förderband-Laufgeschwindigkeit von 10 m/min. Die Strahlungsdosis be-
15 trägt ca. 1800 mJ/cm².

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel 1 - 11

	Beschich- tungsmittel	LR 8987 (1)	THEIC (2)	PHA (3)	HDDA (4)	Irgacure 184 (5)
20	1	100				4
	2	90	10			4
	3	70	30			4
	4	50	50			4
25	5	95		5		4
	6	90		10		4
	7	80		20		4
	8	50		50		4
30	9	80			20	4
	10	50			50	4
	11	20			80	4

- (1) Laromer® LR 8987: handelsübliche Mischung eines aliphatischen Urethanacrylats mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat der Firma
35 BASF AG.
Molekulargewicht ca. 650 g/mol,
Funktionalität ca. 2,8 Doppelbindungen/mol (ca. 4,5 mol/kg),
Viskosität 2-6 Pa.s (DIN EN ISO 3219).
- 40 (2) THEIC: Triacrylat des Tri(hydroxyethyl)cyanurats
(3) PHA: Dipentaerythrit-Penta/Hexaacrylat
(4) HDDA: Hexandioldiacrylat
(5) Irgacure® 184 der Firma Ciba Geigy, handelsüblicher Photoini-
tiator.

2. Bestimmung der mechanischen Beständigkeit

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Beschichtungsmitteln wurden die Pendelhärte nach König, DIN 53 157, ISO 1522, die Erichsen-Tiefung nach DIN 53 156, ISO 1520 und Kratzfestigkeit mit dem Scotch Brite-Test nach Lagerung für 24 Stunden im Klimaraum bestimmt.

Für die Bestimmung der Kratzfestigkeit wurde ein Film auf eine gereinigte, schwarz eingefärbte Glasplatte appliziert. Diese erlaubt die Bestimmung des Glanzabfalls nach entsprechender Beanspruchung. Die Aushärtung mit UV-Strahlung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre (Tabelle 2a) sowie unter Luft (Tabelle 2b).

Im Scotch Brite-Test wird als Prüfkörper ein 3 x 3 cm großes Siliciumcarbid modifizierter Faserflies (Scotch Brite SUFN, 3M Deutschland, 41453 Neuß) an einem Zylinder befestigt. Dieser Zylinder drückt das Faserflies mit 750 g an die Beschichtung und wird pneumatisch über die Beschichtung bewegt. Die Wegstrecke der Auslenkung beträgt 7 cm. Nach 10 bzw. 50 Doppelhüben (DH) wird im mittleren Bereich der Beanspruchung der Glanz (Sechsfachbestimmung) analog DIN 67530, ISO 2813 bei einem Einfallswinkel von 60° gemessen und die Differenz zum Glanzwert vor Behandlung gebildet (Δ -Glanz-Wert). Der Δ -Glanz-Wert ist umgekehrt proportional zur Kratzfestigkeit.

25

Tabelle 2a: Prüfergebnisse der Beschichtungen 1 bis 11 bei Härtung unter Stickstoffatmosphäre ($O_2 \leq 500$ ppm, bestimmt mittels einer Galvanoflux-Sonde - elektrochemische Zelle auf Basis eines Blei/Bleioxid-Redoxpaares)

30

	Kratzfestigkeit ¹⁾ (Δ -Glanz-Wert)		Pendel- dämpfung ²⁾	Erichsen- Tiefung ³⁾
Beispiel	10DH	50DH	(s)	(mm)
1	4,5	6,1	172	3,5
2	3,3	6,3	176	0,7
3	5,4	9,1	189	0,9
4	3,9	6,0	189	0,9
5	3,1	5,1	181	0,9
6	2,7	4,3	175	0,8
7	2,2	3,7	183	0,6
8	0,6	1,3	182	0,5
9	3,7	5,5	178	2,3
10	2,7	6,0	172	1,2
11	2,0	5,1	185	0,8

45

15

Tabelle 2b: Prüfergebnisse der Beschichtungen 1 bis 11 bei Härtung unter Luft (Beispiele V1 bis V11)

		Kratzfestigkeit ¹⁾ (Δ-Glanz-Wert)		Pendel- dämpfung ²⁾	Erichsen- Tiefung ³⁾
5	Beispiel	10DH	50DH	(s)	(mm)
	V1	38,2	33,8	175	3,3
	V2	31,4	39,1	171	3,0
	V3	21,9	39,4	186	3,2
10	V4	20,5	35,6	186	1,5
	V5	26,2	37,5	176	2,5
	V6	30,0	40,8	171	2,1
	V7	22,5	35,0	182	0,8
15	V8	8,3	14,8	175	0,6
	V9	40,6	41,5	165	3,0
	V10	n.m. ⁴	n.m. ⁴	174	2,2
	V11	n.m. ⁴	n.m. ⁴	n.m. ⁴	n.m. ⁴

- 20 (1) Δ Glanz nach Scotch-Brite Behandlung nach 10 bzw. 50 Doppelhüben (DH)
- (2) Pendelhärte nach König, DIN 53 157, ISO 1522
- (3) Erichsen-Tiefung, DIN 53 156, ISO 1520
- (4) nicht messbar

25 3. Prüfung der Beständigkeit gegen Chemikalien

Die Beschichtungen mit den Zusammensetzungen der Beispiele 1 und 8 aus Tabelle 1 werden in einer Schichtdicke von ca. 40 μ m auf ein Blech aufgebracht, unter der angegebenen Atmosphäre mit einer

30 Bandgeschwindigkeit von 10 m/min unter 120 W Lampen gehärtet. Die angegebenen Chemikalien wurden in einer Reihe aufgetropft und das Blech auf einen Gradientenofen mit einer Temperaturzone von 25 bis 90 °C für 1 Stunde gelegt. Angegeben ist die niedrigste Temperatur, bei der eine Schädigung der Lackoberfläche eintritt;

35 Inspektion nach 24 Stunden.

Tabelle 3: Chemikalienbeständigkeit bei Härtung unter Luft und unter Stickstoff

	Beispiel (Atmosphäre)	1 (Luft)	1 (Stickstoff)	8 (Luft)	8 (Stickstoff)
40	Wasser	75	75	75	75
	Baumharz	34	75	75	75
	Pankreatin/Wasser 1:1	51	63	36	60
45	Schwefelsäure 1 %	42	66	67	66

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, wobei
5 man wenigstens ein UV-härtbares Beschichtungsmittel, enthaltend als photochemisch vernetzbaren Bestandteil
- wenigstens ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU mit wenigstens zwei Doppelbindungen pro Molekül
10 oder
 - eine Mischung von wenigstens einem Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU und wenigstens einem Reaktivverdünner,
- auf das zu beschichtende Substrat aufbringt und die so erhaltene feuchte Beschichtung unter Inertgasatmosphäre durch Einwirkung ultravioletter Strahlung aushärtet.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das UV-härtbare Beschichtungsmittel wenigstens einen Reaktivverdünner R, ausgewählt unter di- und polyfunktionellen Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit aliphatischen Diolen oder Polyolen, enthält.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, ohne Pigmente und Füllstoffe:
25
- 5 - 90 Gew.-%, wenigstens eines aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU
30
 - 10 - 95 Gew.-% wenigstens eines Reaktivverdünners R;
 - 0,1 - 5 Gew.-% wenigstens eines Photoinitiators;
sowie gegebenenfalls
35
 - 0 - 20 Gew.-% weitere Reaktivverdünner und
 - 0 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 9 Gew.-%, für Beschichtungsmittel übliche Zusatzstoffe,
40
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5.000 aufweist.
45

17

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU ein Doppelbindungsäquivalentgewicht im Bereich von 250 bis 2.000, vorzugsweise 300 bis 900 Dalton aufweist.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU eine Viskosität im Bereich von 250 bis 11.000 mPa.s aufweist.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer PU durch sukzessive Umsetzung von wenigstens 25 % der Isocyanatgruppen einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung (Komponente A) mit wenigstens einem Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure (Komponente B) und der gegebenenfalls noch freien Isocyanatgruppen mit wenigstens einer weiteren Verbindung, die wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe aufweist (Komponente C), erhältlich ist.
- 15
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Komponente B ein Isocyanatgruppen enthaltendes Prepolymer mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül ist, welches erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens einem niedermolekularen aliphatischen Di- oder Polyisocyanat mit einer Verbindung, die wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen aufweist, wobei das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu funktionellen Gruppen im Bereich von 3:1 bis 1:2 liegt.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Isocyanatgruppen der Komponente A im stöchiometrischen Verhältnis mit den OH-Gruppen der Komponente B umgesetzt sind.
- 30
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU mit Molekülen umgesetzt ist, die eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und eine hydrophile, stabilisierende Gruppe enthalten.
- 35
11. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Urethan(meth)acrylat-Prepolymers PU mit Hydroxyalkylestern und/oder Alkylaminamiden von aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt sind.
- 40

18

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, 2 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente enthält.

5

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, 1 - 30 Gew.-% eines oder mehrerer Füllstoffe enthält.

10

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kratzfeste Beschichtung als Mehrschichtlack ausgebildet ist, umfassend die folgenden Schritte:

15

- i. Aufbringen eines, vorzugsweise pigmentierten, Basislacks auf einer Substratoberfläche;

- ii. Trocknen und/oder Vernetzen der Basislackschicht;

20

- iii. Aufbringen eines Decklacks, wobei man als Decklack ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 verwendet;

25

- iv. Aushärten des Decklacks durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Schutzgasatmosphäre.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zu beschichtende Substrat eine metallische Oberfläche aufweist.

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/16 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP 63 214375 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 7 September 1988 (1988-09-07) abstract</p>	1,15
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 594 (C-1126), 29 October 1993 (1993-10-29) & JP 05 179156 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 20 July 1993 (1993-07-20) abstract</p> <p style="text-align: center;">--- -/-- ---</p>	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 508 409 A (NIPPON PAINT CO LTD) 14 October 1992 (1992-10-14) page 2, line 20 - line 49 example 1; tables 1-3	1-3,7, 14,15
A	WO 94 29398 A (DSM NV ;WESTERHOF HENK (NL); WEHMAN ERIK (NL); RIETBERG JOHAN (NL)) 22 December 1994 (1994-12-22) examples I-III,V; table 1 page 1, line 9 -page 2, line 33	1,10
E	US 6 146 288 A (CRAST STEVEN C ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 2, line 16 -column 3, line 37 column 6 -column 9	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63214375	A	07-09-1988	NONE	
JP 05179156	A	20-07-1993	NONE	
EP 0508409	A	14-10-1992	JP 4311714 A	04-11-1992
			CA 2065563 A	10-10-1992
			DE 69213292 D	10-10-1996
			DE 69213292 T	24-04-1997
			US 5338613 A	16-08-1994
WO 9429398	A	22-12-1994	BE 1007084 A	07-03-1995
			AU 6858494 A	03-01-1995
			EP 0738305 A	23-10-1996
US 6146288	A	14-11-2000	WO 0069526 A	23-11-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/16 C08F290/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1988-295328 XP002156453 & JP 63 214375 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 7. September 1988 (1988-09-07) Zusammenfassung	1,15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 594 (C-1126), 29. Oktober 1993 (1993-10-29) & JP 05 179156 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 20. Juli 1993 (1993-07-20) Zusammenfassung	1,2
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 508 409 A (NIPPON PAINT CO LTD) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 49 Beispiel 1; Tabellen 1-3	1-3,7, 14,15
A	WO 94 29398 A (DSM NV ;WESTERHOF HENK (NL); WEHMAN ERIK (NL); RIETBERG JOHAN (NL)) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) Beispiele I-III,V; Tabelle 1 Seite 1, Zeile 9 -Seite 2, Zeile 33	1,10
E	US 6 146 288 A (CRIST STEVEN C ET AL) 14. November 2000 (2000-11-14) Spalte 2, Zeile 16 -Spalte 3, Zeile 37 Spalte 6 -Spalte 9	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 63214375 A	07-09-1988	KEINE	
JP 05179156 A	20-07-1993	KEINE	
EP 0508409 A	14-10-1992	JP 4311714 A	04-11-1992
		CA 2065563 A	10-10-1992
		DE 69213292 D	10-10-1996
		DE 69213292 T	24-04-1997
		US 5338613 A	16-08-1994
WO 9429398 A	22-12-1994	BE 1007084 A	07-03-1995
		AU 6858494 A	03-01-1995
		EP 0738305 A	23-10-1996
US 6146288 A	14-11-2000	WO 0069526 A	23-11-2000